

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088494

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

C25C 1/20

C22B 1/02

C22B 3/04

C22B 3/42

C22B 7/00

C22B 11/00

(21)Application number : 2000-278197

(71)Applicant : FURUYA KINZOKU:KK

(22)Date of filing : 13.09.2000

(72)Inventor : SHIMAMUNE TAKAYUKI  
AKATSUKA SHIGEHARU

(54) METHOD FOR RECOVERING PLATINUM GROUP METAL FROM METALLIC ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of separating and recovering platinum group metals from used insoluble metallic electrodes at high purity by peeling and separating coating layers containing platinum group metal oxides from the metallic electrodes, then removing most of impurities from the coating sludge.

SOLUTION: In recovering the platinum group metals from the used insoluble metallic electrodes having the coating layers containing the platinum group metal oxides, the coating layers are physically and/or chemically stripped from electrode base materials. The coating material sludge is heated in a reducing atmosphere to reduce the platinum group metal oxide components to metals and thereafter these metals are chlorinated. The undissolved portions are filtered away in the state of the aqueous hydrochloric acid solution and are then subjected to the separation and removal of the existing cations by an electrodialysis method, by which the high-purity platinum group metals removed of most of the impurities are recovered in the form of chlorides.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] In the approach of collecting platinum metals from the water-soluble metal electrode which has an enveloping layer containing a platinum metal oxide. An enveloping layer is exfoliated from an electrode substrate, after heating this coating sludge in a reducing atmosphere and returning a platinum metal component to a metal, it chlorinates, and after considering as a hydrochloric-acid water solution, filtration removal of the non-dissolved part is carried out. Subsequently How to collect platinum metals from the metal electrode characterized by collecting platinum metals as a chloride by performing separation removal of the cation which exists with the electrodialysis process by cation exchange membrane.

[Claim 2] How to collect platinum metals from the metal electrode characterized by exfoliating an enveloping layer according to claim 1 physically and/or chemically.

[Claim 3] How to collect platinum metals from the metal metal characterized by for a reducing atmosphere according to claim 1 being a hydrogen gas ambient atmosphere, and whenever [ stoving temperature ] being 500-1000 degrees C.

[Claim 4] How for a platinum metal claim 1 thru/or given in 3 any 1 terms to be a ruthenium, and to collect platinum metals from the metal electrode characterized by carrying out by dissolving chlorination into the heating concentrated-hydrochloric-acid water solution containing a oxidizing gas.

[Claim 5] How to collect platinum metals from the metal electrode characterized by carrying out by platinum metals claim 1 thru/or given in 3 any 1 terms being iridium or iridium / ruthenium, heating chlorination by mixing with alkali halide, and letting chlorine gas pass.

[Claim 6] How to collect platinum metals from the metal electrode characterized by for alkali halide according to claim 5 being a sodium chloride, and whenever [ stoving temperature ] being 500-700 degrees C.

[Claim 7] How to collect platinum group electrodes from the metal electrode which electrolyzes supplying a solution to the anode plate room which uses cation exchange membrane according to claim 1 as a diaphragm, and is characterized by carrying out delivery separation of the impurity metal at a cathode room.

[Claim 8] How to collect platinum metals from the electrode metal characterized by performing concentration processing by vacuum distillation in claim 1 thru/or 7 any 1 term publication.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of collecting platinum metals from the insoluble metal electrode which mainly comes to prepare the platinum metal oxide which was applied to the approach of collecting platinum metals from a metal electrode, especially was used for industrial use electrolysis, and became used on electrode substrates, such as titanium, as electrode material.

[0002]

[Description of the Prior Art] The so-called dimensional-stability anode plate (DSA) which prepared the enveloping layer of electrode covering containing platinum metal oxides, such as iridium and a ruthenium, on the electrode substrate made from titanium, and the insoluble metal electrode called the dimensionally stable electrode (DSE) are used in large quantities in the field of various electrochemistry, such as diaphragm process brine electrolysis. Although such a metal electrode is a ceramic with a stable surface coating layer, with the electrode substrate made from titanium, it is known from having a chemical bond of a certain kind that it is chemical extremely [ physically or ] stable. Thus, even if stable as a metal electrode, in long-term use, it becomes impossible to maintain the fixed engine performance, consumption by corrosion etc. advancing gradually and leaving a surface enveloping layer to some extent, it becomes impossible using it, and, finally disposal will be carried out.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, as mentioned above, it is quite difficult to collect a metal and enveloping layers from the metal electrode of the product made from titanium for example, which is stability physically and chemical very much, and a thing without a suitable approach is the present condition. That is, even if it sees a platinum metal oxide from a chemical field compared with a platinum metal, since it is far stable, only some [, such as alkali fusion, ] special arts are accepted, but moreover, it is very difficult to exfoliate an enveloping layer, in order that this platinum metal oxide may protect the front face of an electrode substrate electrochemically in a water solution, and to dissociate with an electrode substrate.

[0004] Then, an invention-in-this-application person etc. uses that a platinum metal oxide dissolves in an alkali fusion salt. A high-concentration alkali water solution is applied to the front face of the electrode substrate concerned so that the enveloping layer which contains a surface platinum metal oxide while protecting the electrode substrate made from titanium may be dissolved. While heating it all over a furnace and evaporating moisture, as alkali changed into the parenchyma top melting condition, development towards the utilization which says that an enveloping layer dissolves into alkali has been performed. However, by this approach, a parenchyma top is difficult for recovery of an expensive platinum metal, and there are problems, like moreover a big processing facility is needed. Moreover, when an electrode substrate was used as it was, it did not become a problem, but when it was going to collect the both sides of an electrode substrate and the enveloping layer containing a platinum metal oxide, it was almost impossible on parenchyma.

[0005] Moreover, the approach of dissolving the front face of an electrode substrate with a corrosive acid, and exfoliating an enveloping layer from an electrode substrate for exfoliation of an enveloping layer, is proposed (for example, proposed in JP,59-123730,A etc.). However, the recovery of an electrode substrate (titanium) is bad in the problem said that an enveloping layer does not exfoliate so that it may consider since the electrode substrate made from titanium and the oxide which intervenes in the middle of an enveloping layer are firm as an actual problem although the reason top is possible by this approach. Moreover, the problem which the amount of the acid to be used says and is uneconomical is left behind. [ very ] Moreover, the coating sludge of platinum metal oxide was contained in the acid containing the dissolved electrode substrate, and since the concentration of this noble-metals metallic oxide became small relatively, it also had the problem said that this recovery becomes difficult.

[0006] By the way, if the enveloping layer which consists of a ceramic in recovery of an electrode substrate was not removed completely, it was unreproducible as titanium, but in the former, since it was not able to exfoliate completely, it could usually be used only as a low alloy ingredient (iron alloy) of added value like ferroalloys, but

also had the problem said that value falls.

[0007] Furthermore, since titanium material, the platinum metal for covering, or its raw material for oxides did not have career in the past substantially, it was [ direction ] desirable and handling was also easy when seeing from the electrode side, even if it was cheap to use the new titanium which remelted titanium after all and having been seen from the point that handling is also referred to as easy, it was not what can be satisfied with a conventional method of.

[0008] Moreover, using waste pure titanium, remelting it as titanium was hardly performed from the point that full removal of a surface affix is difficult etc. in in the past. However, in order to use \*\* et al. and titanium expensive from now on just like aluminum, the recycle which collects titanium serves as an industrial overlay important point from the titanium which became used, or the metal electrode made from a titanium alloy. For that purpose, the appearance of the art which separates the electrode substrate and enveloping layer for removing affixes, such as an enveloping layer, in low cost completely from the front face of titanium or the electrode substrate made from a titanium alloy will influence greatly to future expansion.

[0009] It is in offering the approach of carrying out separation recovery of the platinum metal in the high grade which removed most impurities from the coating sludge, after this invention is made in view of a situation such conventionally, and facing [ collecting platinum metals from the water-soluble used metal electrode which has an enveloping layer containing a platinum metal oxide ] the place made into the purpose, exfoliating and separating an enveloping layer from an insoluble metal electrode.

[0010]

[Means for Achieving the Goal] In the approach of collecting platinum metals from the insoluble metal electrode with which this invention became used [ which has an enveloping layer containing a platinum metal oxide ] in order to attain a technical problem An enveloping layer is exfoliated from titanium or the electrode substrate made from noble metals of a titanium alloy and others, after heating this enveloping layer in a reducing atmosphere and returning a platinum metal component to a metal, it is chlorinated, and after considering as a hydrochloric-acid water solution, filtration removal of the non-dissolved part is carried out. Subsequently By performing separation removal of the cation which exists with the electrodialysis process by cation exchange membrane, it is having collected platinum metals as a chloride.

[0011] Moreover, in this invention, it is having been made to exfoliate physically and/or chemically about the enveloping layer from the above-mentioned electrode substrate.

[0012] Moreover, in this invention, the above-mentioned reducing atmosphere is a hydrogen gas ambient atmosphere, the range of whenever [ desirable stoving temperature ] which a platinum metal returns is 500-1000 degrees C, and the range of it is 600-950 degrees C especially desirably. Moreover, although especially the processing time is not limited, about 1 - 10 hours is desirable, and it is desirable to consider as about 2 - 5 hours especially.

[0013] Moreover, when the above-mentioned platinum metal collected in this invention is a ruthenium, it is having been made to carry out by dissolving chlorination into the heating concentrated-hydrochloric-acid water solution containing a oxidizing gas.

[0014] Moreover, when the above-mentioned platinum metals collected in this invention are iridium or iridium / ruthenium, it is having been made to carry out by heating chlorination by mixing with alkali halide, and letting chlorine gas pass.

[0015] Moreover, in this invention, the above-mentioned alkali halide is a sodium chloride, and the range of whenever [ desirable stoving temperature ] is 500-700 degrees C, and it is especially characterized by being the range of 550-650 degrees C desirably.

[0016] Moreover, it is electrolyzing supplying a solution to the anode plate room which uses the above-mentioned cation exchange membrane as a diaphragm in this invention, and having been made to carry out delivery separation removal of the impurity metal at a cathode room.

[0017] Moreover, it is having been made to perform concentration processing for the hydrochloric-acid water solution of a platinum metal chloride by vacuum distillation in this invention.

[0018] According to the technical means of this invention \*\*(ed) and described above, it faces collecting platinum metals from the water-soluble used metal electrode which has an enveloping layer containing a platinum metal oxide, and the enveloping layer containing a platinum metal oxide is heated in a reducing atmosphere, after exfoliating physically and/or chemically from an electrode substrate. For example, after returning the platinum metal component which is easy to return by heating at 500-1000 degrees C among a hydrogen gas ambient atmosphere, and others to a metal, this is chlorinated, it dissolves into a hydrochloric acid, filtration removal of the non-dissolved part which is the insoluble matter in this hydrochloric-acid water solution is carried out, and separation removal is carried out, without hardly leaving the cation which exists with the electrodialysis process by cation exchange membrane further. This collects the platinum metals of a high grade as a chloride.

[0019]

[Embodiment of the Invention] The example of operation of this invention is explained. It is the insoluble metal electrode for industrial electrolysis which prepared the enveloping layer containing the multiple oxide which consists of a platinum metal oxide or a platinum metal, and other metals as a metal electrode in the front face of the electrode substrate of the titanium usually used, for example or the product made from a titanium alloy and which includes in an electrolytic-copper-foil manufacturing installation, diaphragm process brine electrolysis equipment or an ion exchange membrane process KURORU alkali electrolytic device, etc., and is used, for example, being built in it. In addition, when special, an electrode substrate may be nickel or stainless steel, and the electrode in this case is used as cathode.

[0020] And although it exfoliates and the multiple oxides which face collecting platinum metals from the water-soluble above-mentioned metal electrode used as used, and consist of a platinum metal oxide or a platinum metal, and other metals first are collected from an electrode substrate in this invention, especially this exfoliation is not limited. For example, or it attaches a blemish to an enveloping layer, after performing physical pretreatment of rolling out the metal electrode itself and destroying the integrated state of an electrode substrate and an enveloping layer by roll credit etc., an enveloping layer is exfoliated from an electrode substrate by performing chemical after treatment of making an acid corrode the coating interface of an electrode substrate etc.

[0021] next, the coating sludge (solid sludge) which did in this way and exfoliated -- as it is -- or acid treatment is performed in order to remove the matter which is easy to dissolve with an acid. Although not limited especially as conditions for this acid treatment, it is desirable to process with a sulfuric acid with a temperature of 85 degrees C or more at for example, an ebullition hydrochloric acid or 40% or more 20% for removal, such as electrode substrates, such as titanium currently mixed in a coating sludge, and a surface affix, and metal components other than an oxide can carry out the abbreviation dissolution by performing this processing.

[0022] Thus, when the component of the coating sludge which consists of obtained electrode material was analyzed and seen, it turned out that it mainly consists of valve metallic oxides, such as titanium and a tantalum, and a platinum metal oxide. Moreover, it turned out that some metal components remain as an oxide too. An impurity may be these metallic oxides, and although it added as electrode material, they also have a case. However, since recovery does not want to include an impurity as a platinum group raw material, these also need to decompose it.

[0023] So, in this invention, processing which heats the above-mentioned metallic oxide in reducing atmospheres, such as a hydrogen ambient atmosphere, and is returned to a metal is performed. It is not limited especially as this reducing atmosphere. although there are reducing gas ambient atmospheres, such as for example, ammonia gas and methane, -- reducibility -- most -- strong -- in addition -- and the hydrogen gas ambient atmosphere which does not almost have the possibility of contamination is the most desirable. As a hydrogen gas ambient atmosphere, the hydrogen gas ambient atmosphere of abbreviation atmospheric pressure is sufficient, hydrogen gas is heated with a sink and reduction processing of the metallic oxide is carried out at a metal. As for whenever [ in the inside of this hydrogen gas ambient atmosphere / stoving temperature ], it is desirable to set it as the range of 500-1000 degrees C which a platinum metal returns. The reason is that it is easy to become inadequate below 500 degrees C a platinum metal oxide's returning, and is because a facility of the furnace used for heating will become large-scale and will cause the jump of processing cost, if 1000 degrees C is exceeded. Moreover, it is because it may become an impurity as it is as other reasons when metals other than a platinum metal return, so whenever [ stoving temperature / to which only a platinum metal is returned alternatively and preferentially ] is the range which is 500-1000 degrees C.

[0024] Therefore, in this invention, the range of the range of 500-1000 degrees C is 600-950 degrees C desirable especially desirably among a hydrogen gas ambient atmosphere. Moreover, above 800 degrees C, the effectiveness which can carry out evaporation removal of some of arsenic which may be contained as an impurity, or antimony [ at least ] is acquired. And although not limited among this hydrogen gas ambient atmosphere especially about the processing time in the range of 500-1000 degrees C, either, it is good in 1 hour - about 10 hours, and especially enough in about 2 - 5 hours. It will be returned, the platinum metal component which is easy to be returned by performing reduction processing on such conditions will become a metal, and valve metals which are hard to be returned, such as titanium and a tantalum, will exist with an oxide, without being returned. Moreover, while some impurities volatilize, it is returned and a part becomes a metal. The reduction object in this case dissolves in a hydrochloric acid.

[0025] Moreover, in this invention, since it is difficult to dissolve in a direct hydrochloric acid when platinum metals are iridium or iridium / ruthenium, it heats by alkali halides, such as a sodium chloride, and mixing, and carries out by letting chlorine gas pass. As for whenever [ stoving temperature / in this case ], it is desirable to set it as the range of 500-700 degrees C. It is because it is that the reason does not have enough chlorination of a platinum metal below 500 degrees C, and decline in yield is easy to see, and although there are few troubles since a reaction fully progresses early when 700 degrees C is exceeded, it is because danger will increase if the temperature on the handling of chlorine becomes high, so processing of the lowest possible temperature is

desirable.

[0026] For example, it chlorinates by letting chlorine gas pass, mixing with alkali halides, such as a sodium chloride, and heating at about 600 degrees C, and it is dissolved in a hydrochloric-acid water solution. Since almost all platinum metals can be dissolved by such approach, it is recoverable as a mixed salt ghost which contains iridium and a ruthenium, for example. Moreover, filtration separation of titanium and the tantalic acid ghost at this time, or the other oxides is carried out as an impurity.

[0027] Moreover, in this invention, when a platinum metal is mainly concerned with a ruthenium, chlorination is performed by dissolving into the heating concentrated-hydrochloric-acid water solution containing a oxidizing gas. In this case, also by the above-mentioned approach, although it is possible, it can dissolve easily by using ebullition and the hydrochloric acid desirably heated at about 120 degrees C with the autoclave in atmospheric air with oxidizing agents, such as oxygen and chlorine. Moreover, in order to make it easy to dissolve, it is good to use 35 - 37% of concentrated hydrochloric acid called 35 so-called hydrochloric acids.

[0028] in addition, supply of chlorine gas -- the exterior to a chlorine bomb etc. -- using -- also carrying out -- although it is good, it can use by electrolyzing by placing an electrode into a hydrochloric-acid container, generating chlorine gas. Being able to use the above-mentioned coating sludge as it is as an anode plate at this time, a platinum metal dissolves at its minimum and generating of chlorine goes. Thus, although a coating sludge is dissolved, the valve metal component which forms with oxide multiple oxides which are insolubility, such as titanium oxide and tantalum oxide, remains as a sludge as it is without dissolving. Moreover, although a platinum metal remains as insoluble matter slightly, these can collect all platinum metals by collecting separately or adding to the following batch.

[0029] Moreover, since a part may vaporize as ruthenium oxide of 8 \*\* when the ruthenium is contained, the trap of the waste gas can be carried out, it can set them to  $\text{RuCl}_4$  ( $\text{H}_2\text{RuCl}_6$ ) through a hydrochloric acid 35% too, and can collect them by the chloride. Thus, while dissolving the obtained platinum metal in a hydrochloric acid, filtration separation of the valve metallic oxide which is insoluble matter is carried out.

[0030] Moreover, in this invention, since the impurity metal is contained in the platinum metal solution obtained by carrying out in this way at the part, separation removal of this is carried out with an electrodialysis process. That is, by cation exchange membrane, the solution of hydrochloric acid is put into the anode plate room of the cell with which it separated into the anode plate room and the cathode room, and is energized. Then, impurity metals which exist with a cation, such as lead and arsenic, move to a cathode room through the cation exchange membrane of a cell. Thereby, the hydrochloric-acid water solution of a platinum metal chloride remains in an anode plate room. As adjusting hydrochloric-acid concentration or platinum metal concentration etc., it is recoverable as a solid of a platinum metal chloride or a chloride by carrying out vacuum distillation of this hydrochloric-acid water solution if needed.

[0031] In addition, when two or more kinds of platinum metal chlorides live together, it can also collect as mixture as it is, without dissociating depending on \*\* which separates them, and an application.

[0032] Next, although explained in more detail about each concrete examples 1-4, it is said for beginning first that it is not what is limited to this example detailed explanation.

Iridium was collected from the water-soluble metal electrode which has an enveloping layer containing the multiple oxide which becomes the front face of the electrode substrate made from titanium which was used for the example 1 electrolytic-copper-foil manufacturing installation, and became used from iridium and a tantalum. First, in order to remove a surface affix from a metal electrode, a metal electrode is immersed in the 1:1 nitric-acid liquid which added the hydrogen peroxide. After this removed the surface affix which makes a lead oxide a subject, exfoliation recovery of the enveloping layer was carried out by buff processing. And in order to remove impure metal objects, such as stainless steel which is the titanium metal and buff processing matter which are an electrode substrate, from the enveloping layer which carried out exfoliation recovery at the time of buff processing, when processing was performed in 85-degree C 40% sulfuric-acid liquid for 3 hours, it turned out that the impure metal object was removed mostly.

[0033] Next, it is a deed about washing desiccation about the solid sludge of a large number which filtered using No1 filter paper by Toyo Roshi Kaisha, Ltd., and gathered on the filter paper. Furthermore, this solid sludge was put into the hydrogen furnace, and reduction processing was performed. The hydrogen pressure force in the hydrogen furnace at this time was mostly made into atmospheric pressure, and processing temperature was made into 800 degrees C. Thus, when the condition of the solid sludge after processing was observed by X-ray diffraction, iridium became a metal, in addition existence of tantalum oxide and titanium oxide was checked. Furthermore, although it was few amounts, existence of lead and antimony was also checked.

[0034] next, after cool in the place made to react through desiccation chlorine gas for 2 hours and dissolve in hydrochloric acid liquid 35 %, having put into the ambient atmosphere furnace and heat at the temperature of 600 degrees C, after mix the salt of tales doses with this solid sludge, when the No1 above-mentioned filter paper be use and filtered, tantalum oxide, a tantalum / a lead multiple oxide, and titanium oxide be checked, and, as for the impurity metal, slight iridium be checked. Moreover, although the iridium chloride was a subject, existence of

slight lead, arsenic, and the chloride of antimony and a lot of salt was checked by the hydrochloric-acid liquid side.

[0035] Next, when vacuum distillation was performed until it became 150 – 200 g/l extent with iridium about this thing, since it was checked that remarkable salt had deposited, it filtered through the No1 above-mentioned filter paper, and electrodialysis was performed about this filtrate. That is, it electrolyzed, supplying the two-room method cell which uses cation exchange membrane Nafion417 as a diaphragm by making this filtrate into an anolyte. At this time, electrolysis was performed to the anode plate side by anode-current-density 1 A/dm<sup>2</sup> for 10 hours at the cathode side using the niobium plate using the insoluble metal electrode which comes to cover oxidization iridium on the electrode substrate made from titanium, using 5% hydrochloric-acid water solution as a catholyte. Then, it was checked that antimony moved to the cathode room, and it was removed by the lead list accepted as an impurity, and the amount of sodium has also almost shifted to the anode plate room. Thereby, the impurity of iridium chloride liquid was lowered to trace extent, and was able to be used as an iridium raw material as it was.

[0036] Rutheniums were collected from the water-soluble metal electrode which has an enveloping layer containing the multiple oxide which becomes the front face of the electrode substrate made from titanium which was used for example 2 diaphragm-process brine electrolysis equipment, and became used from a ruthenium and titanium. First, in order to remove a surface affix from a metal electrode, processing by Jet Waugh Shah was performed. After this removed the surface affix which makes a subject waste caustic alkali of sodium and the diaphragm matter, exfoliation recovery of the coating was carried out by buff processing, and the metal component was dissolved with recovery of the enveloping layer which pickles the electrode after exfoliation with a 100-degree-C20% hydrochloric acid, and remains with this recovery object further. The processing time at this time was 30 minutes.

[0037] Next, it is a deed about washing desiccation about the solid sludge of a large number which filtered using No5 filter paper by Toyo Roshi Kaisha, Ltd., and gathered on the filter paper. Furthermore, this solid sludge was put into the hydrogen furnace, and reduction processing was performed. The hydrogen pressure force in the hydrogen furnace at this time was mostly made into atmospheric pressure, and processing temperature was made into 600 degrees C. And this sludge was put into the basket made from titanium, and it electrolyzed in the 100-degree-C35% hydrochloric acid as an anode plate.

[0038] On the other hand, it placed so that the basket made from titanium might be surrounded using a tantalum plate as cathode. Electrolysis was continued until it electrolyzed by current density 10 A/dm<sup>2</sup> and chlorine gas came out. After stopping this electrolysis in the place where generating of chlorine gas was checked, when the electrolytic solution was separated, it condensed by vacuum distillation and a part for insoluble Monobe was analyzed, titanium oxide remains without dissolving 100% of abbreviation, and it was checked that the ruthenium remains as about 5% of a solid to the original amount.

[0039] Next, vacuum concentration was performed about this and the ruthenium considered as 200 g/l extent. And it electrolyzed, supplying the two-room method cell which uses cation exchange membrane Nafion417 as a diaphragm by making this into an anolyte. At this time, electrolysis was performed for the insoluble metal electrode which covered ruthenium oxide on the electrode substrate made from titanium as an anode plate, using 5% hydrochloric-acid water solution as a catholyte in cathode by cathode-current-density 1 A/dm<sup>2</sup> for 2 hours using the niobium plate. Then, the antimony accepted as an impurity moved to the cathode room, and it was removed, and the impurity of ruthenium chloride liquid was lowered to trace extent, and was able to be used as a ruthenium raw material as it was.

[0040] Recovery of iridium and a ruthenium was performed from the water-soluble metal electrode which has an enveloping layer containing the multiple oxide which consists of iridium, a ruthenium, and titanium on the metal base which consists of a hole difference plate made from titanium which was used for the example 3 ion-exchange-membrane method KURORU alkali electrolytic device, and became used. First, in order to remove a surface affix from a metal electrode, after performing processing by Jet Waugh Shah, like the example 2, by buff processing, exfoliation recovery of the enveloping layer was carried out from the electrode substrate, this recovery object was further immersed into the 90-degree-C40% sulfuric acid, and pickling was performed. Then, since the titanium front face which is an electrode substrate corroded by washing of 2 hours and the residual enveloping layer precipitated at the pars basilaris ossis occipitalis of a pickling bath as a black sludge, this black sludge was taken out from the drain port of a pickling bath, and was washed in cold water, with the sludge which carried out exfoliation recovery by buffing, it processed for 30 minutes in 20% of ebullition hydrochloric acid, and a part for the metal of titanium or a buff was dissolved and removed. Furthermore, reduction processing of 650-degree-C 2 hours in a hydrogen air current was performed for this thing.

[0041] Next, the reduction object which carried out in this way and was obtained was put into the autoclave, it heated at 120 degrees C by having used the hydrochloric acid as the solution 35%, and chlorine gas was dissolved with through. Then, while liquid became black by the dissolution of 3 hours, insoluble matter precipitated. After taking this out and cooling, when the insoluble matter of a large number which used and

filtered No1 filter paper by Toyo Roshi Kaisha, Ltd., and gathered on the filter paper was analyzed, the remainder was titanium oxide including iridium slightly. The solution at this time had become a ruthenium and the chloride of iridium. After condensing so that vacuum distillation of this chloride may be carried out and it may become 200 g/l extent in the sum total of a ruthenium and iridium, electrodialysis was performed on the same conditions as an example 2, and separation removal of a cation was performed. And although the titanium of trace extent was checked in addition to a ruthenium and iridium when the solution after separation was analyzed, it came to check other metal ions. The mixed salt ghost of ruthenium chloride and an iridium chloride was obtained by carrying out vacuum distillation of this thing further.

[0042] Recovery of iridium and a ruthenium was performed from the water-soluble metal electrode which has an enveloping layer containing the multiple oxide which consists of iridium, a ruthenium, and titanium on the electrode substrate which consists of an expanded mesh made from titanium which was used with example 4 ion-exchange-membrane mold brine electrolysis equipment, and became used. First, since a big distortion produced when in carrying out exfoliation recovery of the enveloping layer from an electrode substrate this metal electrode had welding and it removed from an electrolytic device was given to the metal electrode, the clearance was slightly made from carrying out flattening of the metal electrode between the enveloping layer and the metal base made from titanium by the strong leveler, and it exfoliated by etching with pickling according this to the mixed acid of a hydrochloric acid and a sulfuric acid. At this time, the above-mentioned metal electrode which held and carried out flattening to the temperature of 85-90 degrees C by using as an etching reagent the mixed acid contained 20% as 25% and a hydrochloric acid as a sulfuric acid was immersed for 30 minutes. Then, the enveloping layer precipitated in liquid as a black sludge. In addition, it was checked that the enveloping layer had been removed from the electrode substrate by abbreviation completeness exfoliation picking by etching for 30 minutes at this time.

[0043] And after having fully washed with water after carrying out filtration separation of this black sludge, and drying, this black sludge was put into the hydrogen furnace like the example 1, and reduction processing was performed. However, processing temperature was made into 700 degrees C. When the black sludge was analyzed by X-ray diffraction after reduction processing of 3 hours, it turned out that this black sludge consists of titanium oxide, iridium, and a ruthenium.

[0044] Next, it mixed with the salt of tales doses like [ sludge / this / black ] the example 1, and chlorinated through chlorine gas. In addition, since the gas of ruthenium tetroxide ( $\text{RuO}_4$ ) might generate at this time, the trap was carried out with 35% hydrochloric acid which added 5% of isopropyl alcohol by the volume. And after condensing so that all the chlorides generated to the hydrochloric acid used for recovery of ruthenium tetroxide may be dissolved, vacuum distillation may be performed about this thing and it may become 200 g/l extent in the sum total of a ruthenium and iridium when chlorination was completed, electrodialysis was performed like the example 1. Then, omitting the iron which was being mixed slightly became that there is nothing, and since existence of other metals was not checked, it turned out that it can use as a raw material as it is. In addition, the chloride obtained here is the mixture of  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  and  $\text{H}_2\text{RuCl}_6$ , and it turned out that it is almost the same as that of the presentation exfoliation covering.

[0045]

[Effect of the Invention] The method of collecting platinum metals from the metal electrode of this invention does the following operation effectiveness so from coming to constitute like the above statement.

\*\* . A platinum metal is recoverable from an insoluble metal electrode used in exfoliating the enveloping layer which contains a platinum metal oxide from an electrode substrate in this invention, chlorinating this, after heating this coating layer in a reducing atmosphere and returning a platinum metal component to a metal, and filtration removal of the non-dissolved part being carried out in the condition of having considered as the hydrochloric-acid water solution, and it having been made to carry out separation removal of the cation which exists with an electrodialysis process further after that as a chloride.

[0046] \*\* . By this invention, as it comes to exfoliate in the enveloping layer which contains a platinum metal oxide in a water-soluble metal electrode from an electrode substrate by performing physical and/or chemical processing, since, easily, it can exfoliate and an enveloping layer can be separated from an electrode substrate again.

[0047] \*\* . It is made to come to return only a platinum metal component to a metal in this invention alternatively and preferentially again by heating the enveloping layer containing the platinum metal oxide which exfoliated from the electrode substrate in [ heating ] 500-1000 degrees C among the hydrogen gas ambient atmosphere. That is, it is returned and the platinum metal nature which is easy to return becomes a metal, and since it will exist with an oxide, without returning valve metallic oxides, such as the electrode substrate which is hard to be returned, for example, titanium, and a tantalum, and a platinum metal component remains into liquid as a chloride by dissolving this into a hydrochloric acid, a platinum metal is easily recoverable as a chloride.

[0048] \*\* . By this invention, after [ all ] dissolving, it becomes recovery by solution layer processing, and the handling recovery becomes simple from a platinum metal being recoverable from an enveloping layer as



mentioned above in the form dissolved into the hydrochloric acid again.

[0049] \*\*. By this invention, separation removal of the metallic oxide which exists in the coating sludge can be carried out simply and easily by being eluted from it being still an oxide again. Therefore, there is no mixing to the platinum metal collected as a chloride.

[0050] \*\*. By this invention, mixing with alkali halides, such as a sodium chloride, and heating at 500–700 degrees C, it chlorinates by letting chlorine gas pass, and it is dissolved in a hydrochloric-acid water solution again. That is, since a platinum metal can be dissolved, it is recoverable as a mixed salt ghost which contains iridium and a ruthenium, for example. Thereby, since separation removal of titanium, a tantalic acid ghost, or all the other impurities can all be carried out completely, recovery of the platinum metal of a high grade with few impurities is attained.

[0051] \*\*. By this invention, it is recoverable as a solid of a platinum metal chloride or a chloride as adjusting hydrochloric-acid concentration or platinum metal concentration etc. again by carrying out vacuum distillation of the hydrochloric-acid water solution of a platinum metal chloride if needed.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-88494

(P2002-88494A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)	
C 2 5 C	1/20	C 2 5 C	1/20	4 K 0 0 1
C 2 2 B	1/02	C 2 2 B	1/02	4 K 0 5 8
	3/04		7/00	G
	3/42			H
	7/00		3/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2000-278197(P2000-278197)

(22) 出願日 平成12年9月13日 (2000.9.13)

(71) 出願人 000136561

株式会社フルヤ金属

東京都豊島区南大塚2丁目37番5号

(72) 発明者 島宗 孝之

東京都豊島区南大塚2丁目37番5号 株式

会社フルヤ金属内

(72) 発明者 赤塚 重治

東京都豊島区南大塚2丁目37番5号 株式

会社フルヤ金属内

(74) 代理人 100090619

弁理士 長南 満輝男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属電極から白金族金属を回収する方法

(57) 【要約】

【課題】 使用済の不溶性金属電極から白金族金属酸化物を含む被覆層を剥離、分離した後、被覆物スラッジから不純物を殆ど取り除いた高純度にて白金族金属を分離回収し得る方法を提供する。

【解決手段】 白金族金属酸化物を含む被覆層を有する使用済の水溶性金属電極から白金族金属を回収するに際し、電極基材から被覆層を物理的及び／又は化学的に剥離し、この被覆物スラッジを還元性雰囲気中で加熱して白金族金属成分を金属に還元した後それを塩素化し、塩酸水溶液とした状態で未溶解部分を濾過除去し、次に、電気透析法により存在する陽イオンの分離除去を行うことにより、不純物を殆ど取り除いた高純度の白金族金属を塩化物として回収する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 白金族金属酸化物を含む被覆層を有する水溶性金属電極から白金族金属を回収する方法に於いて、電極基材から被覆層を剥離し、この被覆物スラッジを還元性雰囲気中で加熱して白金族金属成分を金属に還元した後に、塩素化し、塩酸水溶液とした後に未溶解部分を濾過除去し、次いで、陽イオン交換膜による電気透析法により存在する陽イオンの分離除去を行うことにより、白金族金属を塩化物として回収するようにしたことを特徴とする金属電極から白金族金属を回収する方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の被覆層の剥離を、物理的及び／又は化学的に行うことを特徴とする金属電極から白金族金属を回収する方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の還元性雰囲気が、水素ガス雰囲気であり、加熱温度が 500～1000℃であることを特徴とする金属電極から白金族金属を回収する方法。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 何れか 1 項記載の白金族金属が、ルテニウムであり、塩素化を、酸化性ガスを含む加熱濃塩酸水溶液中に溶解することにより行うことを特徴とする金属電極から白金族金属を回収する方法。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 3 何れか 1 項記載の白金族金属がイリジウム又はイリジウム／ルテニウムであり、塩素化を、ハロゲン化アルカリとの混合により加熱し、塩素ガスを通すことによって行うことを特徴とする金属電極から白金族金属を回収する方法。

【請求項 6】 請求項 5 記載のハロゲン化アルカリが塩化ナトリウムであり、加熱温度が 500～700℃であることを特徴とする金属電極から白金族金属を回収する方法。

【請求項 7】 請求項 1 記載の陽イオン交換膜を隔膜とする陽極室に溶解液を供給しながら電解を行い、不純物金属を陰極室に送り分離することを特徴とする金属電極から白金族電極を回収する方法。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 何れか 1 項記載において、減圧蒸留により濃縮処理を行なうことを特徴とする電極金属から白金族金属を回収する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属電極から白金族金属を回収する方法に係り、特に工業用電解に使用されて使用済となった白金族金属酸化物を電極物質として主にチタン等の電極基材上に設けてなる不溶性金属電極から白金族金属を回収する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】チタン製の電極基材上にイリジウムやルテニウム等の白金族金属酸化物を含む電極被覆の被覆層を設けた所謂寸法安定性陽極(DSA)、寸法安定性電極(DSE)と称されている不溶性金属電極が、隔膜法食塩電解等の種々の電気化学の分野において大量に使用されている。この様な金属電極は、表面被覆層が安定な

セラミックであるが、チタン製の電極基材とはある種の化学結合を有していることから、物理的にも化学的にも極めて安定していることは知られている。このように、金属電極として安定であっても長期の使用では徐々に腐食等による消耗が進行し、表面の被覆層をある程度残したまま一定の性能を維持できなくなって使用不能となり、最終的には廃棄処分されることとなる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前述したように物理的にも、化学的にも極めて安定な例えばチタン製の金属電極から金属や被覆層を回収することはかなり困難であり、適当な方法が無いのが現状である。即ち、白金族金属酸化物は白金族金属に比べて化学的な面から見ても遥かに安定であるため、アルカリ溶解等の一部の特殊な処理方法しか通用せず、しかも、水溶液中ではこの白金族金属酸化物が電極基材の表面を電気化学的に保護するため、被覆層を剥離して電極基材と分離することが極めて困難である。

【0004】そこで、本願発明者等は、白金族金属酸化物がアルカリ溶解塩に溶解することを利用して、チタン製電極基材を保護しながら表面の白金族金属酸化物を含有する被覆層を溶解するように当該電極基材の表面に高濃度のアルカリ水溶液を塗布し、それを炉中で加熱して水分を蒸発させると共にアルカリが実質上熔融状態となるようにして被覆層をアルカリ中に溶解するという実用化に向けた開発を行ってきた。しかし、この方法では高価な白金族金属の回収が実質上困難で、しかも、大きな処理設備が必要になる等の問題がある。又、電極基材をそのまま使う場合は問題にならないが、電極基材と白金族金属酸化物を含有する被覆層との双方を回収しようとする場合には実質上殆ど不可能であった。

【0005】又、被覆層の剥離のために、電極基材の表面を腐食性の酸により溶解して被覆層を電極基材から剥離する方法が提案されている(例えば特開昭59-123730号公報等において提案されている)。ところが、この方法では理屈上は可能であるものの、実際の問題としてチタン製電極基材と被覆層の中間に介在する酸化物が強固であるために思うように被覆層が剥離しないと言う問題と共に、電極基材(チタン)の回収率が悪い。又、使用する酸の量が極めて多く不経済であると言う問題が残されている。又、溶解された電極基材を含む酸中には白金族金属酸化物の被覆物スラッジが含まれており、この貴金属酸化物の濃度が相対的に小さくなってしまふことから、この回収が困難になると言った問題をも合せ持っていた。

【0006】ところで、電極基材の回収においてはセラミックからなる被覆層を完全に取り除かなければ、チタンとして再生することはできないが、従来では完全に剥離が行なえないため、通常はフェロアロイ等のように付加価値の低い合金材料(鉄合金)としてしか使用するこ

とができず、価値が下がるという問題をも合せ持っていた。

【0007】更に、電極側から見れば、チタン材、被覆用白金族金属、又はその酸化物用原材料とも実質的に過去に経歴を持たない方が望ましく、取扱いも容易であるので、チタンを再溶解した新しいチタンを用いることが結局は安価であり、取扱いも容易であると言う点から見ても従来法では満足できるものではなかった。

【0008】又、過去には廃純チタンをチタンとして再溶解して使うことは表面付着物の完全除去が困難である点等から殆ど行なわれていなかった。しかし乍ら、今後高価なチタンがアルミニウム並みに使われるためには、使用済になったチタン又はチタン合金製金属電極からチタンを回収するリサイクルが工業上重要となる。そのためには、チタン又はチタン合金製電極基材の表面から被覆層等の付着物を完全に且つ低コストにて取り除くための電極基材と被覆層とを分離する処理方法の出現が今後の展開に大きく左右することとなる。

【0009】本発明はこの様な従来事情に鑑みてなされたものであり、その目的とする処は、白金族金属酸化物を含む被覆層を有する使用済の水溶性金属電極から白金族金属を回収するに際し、不溶性金属電極から被覆層を剥離、分離した後、被覆物スラッジから不純物を殆ど取り除いた高純度にて白金族金属を分離回収し得る方法を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を達成するための手段】課題を達成するために本発明は、白金族金属酸化物を含む被覆層を有する使用済となった不溶性金属電極から白金族金属を回収する方法に於いて、チタン又はチタン合金その他の貴金属製電極基材から被覆層を剥離し、該被覆層を還元性雰囲気中で加熱して白金族金属成分を金属に還元した後に、それを塩素化し、塩酸水溶液とした後に未溶解部分を濾過除去し、次いで、陽イオン交換膜による電気透析法により存在する陽イオンの分離除去を行うことにより、白金族金属を塩化物として回収するようにしたことである。

【0011】又、本発明では上記電極基材からの被覆層の剥離を、物理的及び／又は化学的に行うようにしたことである。

【0012】又、本発明では上記還元性雰囲気は、水素ガス雰囲気であり、望ましい加熱温度は白金族金属が還元する500～1000℃の範囲であり、特に望ましくは600～950℃の範囲である。又、処理時間は特に限定されるものではないが、1～10時間程度が望ましく、特に2～5時間程度とすることが望ましい。

【0013】又、本発明では回収する上記白金族金属がルテニウムの場合、塩素化を酸化性ガスを含む加熱濃塩酸水溶液中に溶解することにより行うようにしたことである。

【0014】又、本発明では回収する上記白金族金属が

イリジウム又はイリジウム／ルテニウムの場合、塩素化をハロゲン化アルカリとの混合により加熱し塩素ガスを通すことによって行うようにしたことである。

【0015】又、本発明では上記ハロゲン化アルカリが塩化ナトリウムであり、望ましい加熱温度は500～700℃の範囲であり、特に望ましくは550～650℃の範囲であることを特徴とする。

【0016】又、本発明では上記陽イオン交換膜を隔膜とする陽極室に溶解液を供給しながら電解を行い、不純物金属を陰極室に送り分離除去するようにしたことである。

【0017】又、本発明では白金族金属塩化物の塩酸水溶液を減圧蒸留により濃縮処理を行なうようにしたことである。

【0018】而して、上記した本発明の技術的手段によれば、白金族金属酸化物を含む被覆層を有する使用済の水溶性金属電極から白金族金属を回収するに際し、白金族金属酸化物を含む被覆層を電極基材から物理的及び／又は化学的に剥離した後に還元性雰囲気中で加熱する。例えば水素ガス雰囲気中500～1000℃で加熱することにより、還元し易い白金族金属成分その他を金属に還元した後にこれを塩素化し、塩酸中に溶解してこの塩酸水溶液中の不溶物である未溶解部分を濾過除去し、更に陽イオン交換膜による電気透析法により存在する陽イオンを殆ど残さずに分離除去する。これにより、高純度の白金族金属を塩化物として回収する。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】本発明の実施の具体例を説明する。金属電極としては、例えば通常用いられているチタン又はチタン合金製の電極基材の表面に、白金族金属酸化物又は白金族金属とその他の金属からなる複合酸化物を含む被覆層を設けた例えば電解銅箔製造装置や隔膜法食塩電解装置、又はイオン交換膜法クロルアルカリ電解装置等に組み込み内蔵されて使用される工業電解用の不溶性金属電極である。尚、特別な場合には電極基材がニッケル又はステンレススチールである場合があり、この場合の電極は陰極として使用される。

【0020】そして、本発明では使用済となった前述の水溶性金属電極から白金族金属を回収するに際し、まず始めに白金族金属酸化物又は白金族金属と他の金属からなる複合酸化物を電極基材から剥離して集めるものであるが、この剥離は特に限定されるものではない。例えば被覆層に傷を付ける又はロール掛け等によって金属電極自体を圧延して電極基材と被覆層との結合状態を破壊する等の物理的な前処理を施した後、電極基材のコーティング界面を酸により腐食させる等の化学的な後処理を施すことで、被覆層を電極基材から剥離する。

【0021】次に、このようにして剥離した被覆物スラッジ（固形物スラッジ）をそのまま、又は酸により溶解し易い物質を除くために酸処理を行う。この酸処理の条

件としては特に限定されるものではないが、被覆物スラッジに混入しているチタン等の電極基材や表面付着物等の除去のために例えば20%沸騰塩酸や40%以上で温度85℃以上の硫酸により処理することが望ましく、この処理を行なうことによって酸化物以外の金属成分は略溶解できる。

【0022】このようにして得られた電極物質からなる被覆物スラッジの成分を分析して見たところ、主にチタンやタンタル等の弁金属酸化物と、白金族金属酸化物からなることが分かった。又、一部の金属成分がやはり酸化物として残留していることが分かった。これらの金属酸化物は不純物の場合もあるし、電極物質として添加したものの場合もある。但し、回収は白金族原料として不純物を含まないものとしたいためにこれらも分解する必要がある。

【0023】そこで、本発明では前述の金属酸化物を水素雰囲気等の還元性雰囲気中で加熱して金属に還元する処理を行う。この還元性雰囲気としては特に限定されるものではない。例えばアンモニアガスやメタンガス等の還元ガス雰囲気があるが、還元性をもっとも強く、尚且つ、汚染の可能性が殆どない水素ガス雰囲気が最も望ましい。水素ガス雰囲気としては、略大気圧の水素ガス雰囲気で良く、水素ガスを流しながら加熱して金属酸化物を金属に還元処理する。この水素ガス雰囲気中での加熱温度は白金族金属が還元する500~1000℃の範囲に設定することが望ましい。その理由は、500℃以下では白金族金属酸化物の還元が不十分となり易いからであり、1000℃を越えると、加熱に使用する炉等の設備が大掛かりになり、処理コストの高騰を招くからである。又、他の理由として、白金族金属以外の金属が還元するとそのまま不純物となってしまうことがあるので、白金族金属のみが選択的且つ優先的に還元される加熱温度が500~1000℃の範囲であるからである。

【0024】従って、本発明では水素ガス雰囲気中500~1000℃の範囲が望ましく、特に望ましくは600~950℃の範囲である。又、800℃以上では不純物として含まれる可能性のある砒素やアンチモンは少なくとも一部を蒸発除去できる効果が得られるものである。そして、この水素ガス雰囲気中500~1000℃の範囲での処理時間についても特に限定されるものではないが、1時間~10時間程度で良く、特に2~5時間程度で十分である。この様な条件で還元処理を行なうことで、還元され易い白金族金属成分は還元されて金属になり、還元され難いチタンやタンタル等の弁金属は還元されずに酸化物で存在することとなる。又、不純物の一部は揮発すると共に一部は還元されて金属になる。この場合の還元物は塩酸に溶解する。

【0025】又、本発明では白金族金属がイリジウム又はイリジウム／ルテニウムの場合は直接塩酸に溶解することが困難であるので、塩化ナトリウム等のハロゲン化

アルカリと混合により加熱し、塩素ガスを通すことによって行なう。この場合の加熱温度は500~700℃の範囲に設定することが望ましい。その理由は、500℃以下では白金族金属の塩素化が十分でなく、収率の低下が見られやすいことであるからであり、700℃を越えると、十分に反応が早く進むので問題点は少ないが、塩素の取り扱い上の温度が高くなると危険性が増すのでできるだけ低い温度の処理が望ましいからである。

【0026】例えば、塩化ナトリウム等のハロゲン化アルカリと混合して600℃程度に加熱しながら塩素ガスを通すことによって塩素化し、それを塩酸水溶液に溶解することによって塩素化し、それを塩酸水溶液に溶解することのできる方法では殆どの白金族金属を溶解することができるので、例えばイリジウムとルテニウムを含む混合塩化物として回収することができる。又、この時のチタンやタンタル酸化物やその他の酸化物は不純物として濾過分離される。

【0027】又、本発明では白金族金属がルテニウムを主とする場合には塩素化を、酸化性ガスを含む加熱濃塩酸水溶液中に溶解することにより行う。この場合、前述の方法でも可能ではあるが、酸素や塩素等の酸化剤と共に大気中で沸騰、望ましくはオートクレーブにて120℃程度に加熱した塩酸を使用することで簡単に溶解することができる。又、溶解し易くするために所謂35塩酸と呼ばれる35~37%の濃塩酸を使用すると良い。

【0028】尚、塩素ガスの供給は外部から塩素ポンプ等を用いて行なうも良いが、塩酸容器中に電極を置いて電解を行なうことで塩素ガスを発生させて使うことができる。この時の陽極としては前述の被覆物スラッジをそのまま使うことができ、塩素の発生は最小限で白金族金属が溶解して行く。この様にして被覆物スラッジは溶解するが、酸化物で不溶性である酸化チタン、酸化タンタル等の複合酸化物を形成する弁金属成分は溶解しないのでそのままスラッジとして残る。又、僅かに白金族金属が不溶分として残るが、これらは別途回収するか、又は次のバッチに加えることにより白金族金属全てを回収することができる。

【0029】又、ルテニウムが含まれている場合には一部が8価の酸化ルテニウムとして揮散する可能性があるため、廃ガスはトラップしてやはり35%塩酸を通してそれらをRuCl<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>RuCl<sub>6</sub>) として塩化物で回収することができる。この様にして得られた白金族金属を塩酸中で溶解すると共に不溶物である弁金属酸化物を濾過分離する。

【0030】又、本発明ではこの様にして得られた白金族金属溶液には一部に不純物金属が含まれているのでこれを電気透析法で分離除去する。即ち、塩酸溶液を陽イオン交換膜によって陽極室と陰極室とに分離された電解槽の陽極室に入れて通電する。すると、陽イオンで存在する鉛や砒素等の不純物金属は電解槽の陽イオン交換膜を通過して陰極室に移動する。これにより、陽極室には白

金族金属塩化物の塩酸水溶液が残る。この塩酸水溶液を必要に応じて減圧蒸留することによって塩酸濃度又は白金族金属濃度を調節する等として、白金族金属塩化物又は塩化物の固形物として回収することができる。

【0031】尚、2種類以上の白金族金属塩化物が共存している場合にはそれらを分離するも、用途によっては分離せずにそのままの混合物として回収することもできるものである。

【0032】次に、具体的な各実施例1～4について更に詳しく説明するが、この実施例詳述に限定されるものではないことをまず始めに述べておく。

#### 実施例1

電解銅箔製造装置に使用されて使用済となったチタン製電極基材の表面に、イリジウムとタンタルからなる複合酸化物を含む被覆層を有する水溶性金属電極からイリジウムの回収を行なった。まず、金属電極から表面付着物を取り除くために、過酸化水素を加えた1:1硝酸液に金属電極を浸漬する。これにより、酸化鉛を主体とする表面付着物を取り除いた後、バフ処理によって被覆層を剥離回収した。そして、剥離回収した被覆層からバフ処理時に電極基材であるチタン金属やバフ処理物質であるステンレススチール等の不純金属物を除去するために85℃の40%硫酸液中で、3時間処理を行ったところ、不純金属物はほぼ除去されたことが分かった。

【0033】次に、東洋濾紙(株)製のNo1濾紙を用いて濾過し、濾紙上に集まった多数の固形物スラッジについて洗浄乾燥を行い。更に、この固形物スラッジを水素炉に入れて還元処理を行った。この時の水素炉内の水素圧力をほぼ大気圧とし、処理温度を800℃とした。この様にして処理後の固形物スラッジの状態をエックス線回折で観察したところ、イリジウムは金属となり、その他に酸化タンタル、酸化チタンの存在が確認された。更に僅かな量ではあるが、鉛、アンチモンの存在も確認された。

【0034】次に、この固形物スラッジに同量の食塩を混ぜ合わせた後に雰囲気炉に入れ、温度600℃で加熱しながら乾燥塩素ガスを通して2時間反応させたところで冷却し、35%塩酸液に溶解した後に、前述のNo1濾紙を用いて濾過したところ不純物金属は酸化タンタル、タンタル/鉛複合酸化物、酸化チタンが確認され、僅かなイリジウムが確認された。又、塩酸液側は塩化イリジウムが主体であったが僅かな鉛、砒素、アンチモンの塩化物と大量の食塩の存在が確認された。

【0035】次に、このものをイリジウムで150～200g/l程度となるまで減圧蒸留を行ったところ、かなりの食塩が析出されたことが確認されたので前述のNo1濾紙で濾過し、この濾過液について電気透析を行った。つまり、この濾過液を陽極液として陽イオン交換膜Nafion417を隔膜とする2室法電解槽に供給しながら電解を行った。この時、陰極液として5%塩酸水溶液を用い、そし

て、陽極側に酸化イリジウムをチタン製電極基材上に被覆してなる不溶性金属電極を用い、陰極側にはニオブ板を用いて陽極電流密度1A/dm<sup>2</sup>にて10時間電解を行った。すると、不純物として認められた鉛並びにアンチモンが陰極室に移って取り除かれ、又ナトリウム分も陽極室に殆ど移行されていることが確認された。これにより、塩化イリジウム液の不純物はトレース程度まで下げられそのままイリジウム原料として使うことができた。

#### 【0036】実施例2

隔膜法食塩電解装置に使用されて使用済となったチタン製電極基材の表面に、ルテニウムとチタンからなる複合酸化物を含む被覆層を有する水溶性金属電極からルテニウムの回収を行なった。まず、金属電極から表面付着物を取り除くために、ジェットウォシャーによる処理を行った。これにより、磨き性ソーダー、隔膜物質を主体とする表面付着物を取り除いた後、バフ処理によって被覆物を剥離回収し、更にこの回収物と共に剥離後の電極を100℃20%塩酸で酸洗いして残留する被覆層の回収と共に金属成分の溶解を行った。この時の処理時間は30分であった。

【0037】次に、東洋濾紙(株)製のNo5濾紙を用いて濾過し、濾紙上に集まった多数の固形物スラッジについて洗浄乾燥を行い。更に、この固形物スラッジを水素炉に入れて還元処理を行った。この時の水素炉内の水素圧力をほぼ大気圧とし、処理温度を600℃とした。そして、このスラッジをチタン製籠に入れて陽極として100℃35%塩酸中で電解を行った。

【0038】一方、陰極としてはタンタル板を用いてチタン製籠を取り囲むように置いた。電流密度10A/dm<sup>2</sup>で電解を行い塩素ガスが出てくるまで電解を継続した。この電解を塩素ガスの発生が確認されたところで止めた後に、電解液を分離し減圧蒸留により濃縮を行い不溶物部分の分析を行ったところ、酸化チタンは略100%溶解せずに残っており、ルテニウムは元の量に対して5%程度の固形物として残留していることが確認された。

【0039】次に、これについて減圧濃縮を行ないルテニウムが200g/l程度とした。そして、これを陽極液として陽イオン交換膜Nafion417を隔膜とする2室法電解槽に供給しながら電解を行った。この時、陰極液として5%塩酸水溶液を用い、そして、陽極としては酸化ルテニウムをチタン製の電極基材上に被覆した不溶性金属電極を、陰極にはニオブ板を用いて陰極電流密度1A/dm<sup>2</sup>にて2時間電解を行った。すると、不純物として認められたアンチモンが陰極室に移って取り除かれ、塩化ルテニウム液の不純物はトレース程度まで下げられそのままルテニウム原料として使うことができた。

#### 【0040】実施例3

イオン交換膜法クロルアルカリ電解装置に使用されて使用済となったチタン製穴明き板からなる金属基材上に、イリジウム、ルテニウム及びチタンからなる複合酸化物

を含む被覆層を有する水溶性金属電極からイリジウム、ルテニウムの回収を行なった。まず、金属電極から表面附着物を取り除くために、ジェットウォシャーによる処理を行った後、実施例2と同様にバフ処理によって電極基材から被覆層を剥離回収し、更にこの回収物を90℃40%硫酸中に浸漬して酸洗いをを行った。すると、2時間の洗浄により電極基材であるチタン表面が腐食して残留被覆層が黒色スラッジとして酸洗い槽の底部に沈殿したので、この黒色スラッジを酸洗い槽のドレーン口から取り出して水洗いし、バフ研磨で剥離回収したスラッジと共に20%の沸騰塩酸中で30分間処理してチタンやバフの金属分を溶解して取り除いた。更に、このものを水素気流中650℃2時間の還元処理を行った。

【0041】次に、この様にして得た還元物をオートクレーブに入れて35%塩酸を溶解液として120℃に加熱し、塩素ガスを通しながら溶解した。すると、3時間の溶解で液が黒色になると共に不溶分が沈殿した。これを取り出して冷却した後に、東洋濾紙(株)製のNo1濾紙を用いて濾過し、濾紙上に集まった多数の不溶分を分析してみたところ、僅かにイリジウムを含み残りは酸化チタンであった。この時の溶液はルテニウムとイリジウムの塩化物となっていた。この塩化物を減圧蒸留してルテニウムとイリジウムの合計で200g/l程度になるように濃縮した後、実施例2と同様の条件で電気透析を行って陽イオンの分離除去を行った。そして、分離後の溶液を分析してみたところ、ルテニウム及びイリジウム以外にトレース程度のチタンが確認されたが、他の金属イオンは確認されなかった。このものを更に減圧蒸留することによって塩化ルテニウムと塩化イリジウムの混合塩化物を得た。

#### 【0042】実施例4

イオン交換膜型食塩電解装置で使用されて使用済となったチタン製エキスパンドメッシュからなる電極基材上に、イリジウム、ルテニウム及びチタンからなる複合酸化物を含む被覆層を有する水溶性金属電極からイリジウム、ルテニウムの回収を行なった。まず、被覆層を電極基材から剥離回収するに当たり、この金属電極には溶接があり、又、電解装置から取り外した時に生じた大きな歪みが金属電極に与えられていたために強いレベラーによって、金属電極を平坦化することで被覆層とチタン製金属基材との間に僅かに隙間を作り、これを塩酸と硫酸との混合酸による酸洗いでエッチングを行うことによって剥離を行なった。この時、硫酸として25%及び塩酸として20%含有する混合酸をエッチング液として温度85~90℃に保持し、平坦化した前述の金属電極を30分間浸漬した。すると、被覆層が黒色スラッジとして液中に沈殿した。尚、この時30分間のエッチングにより電極基材から略完全に被覆層が剥離取り除かれたことが確認された。

【0043】そして、この黒色スラッジを濾過分離した後に水で十分に洗い乾燥した後に、この黒色スラッジを

実施例1と同様に水素炉に入れて還元処理を行った。但し、処理温度は700℃とした。3時間の還元処理後にエックス線回折で黒色スラッジの分析を行ったところ、この黒色スラッジは酸化チタン、イリジウム及びルテニウムからなることが分かった。

【0044】次に、この黒色スラッジについて実施例1と同様にして同量の食塩と混合し、塩素ガスを通して塩素化を行なった。尚この時、四酸化ルテニウム(RuO4)のガスが生成する可能性があるので、体積で5%のイソプロピルアルコールを加えた35%塩酸でトラップした。そして、塩素化が終了した時点で四酸化ルテニウムの回収に使った塩酸に生成した全ての塩化物を溶解し、このものについて減圧蒸留を行ってルテニウム、イリジウムの合計で200g/l程度になるように濃縮した後、実施例1と同様に電気透析を行った。すると、僅かに混入していた鉄が略無くなり、他の金属の存在は確認されなかったことから、このまま原料として使えることが分かった。尚、ここで得られた塩化物はH2IrCl6とH2RuCl6との混合物であり、その組成剥離被覆とほぼ同じであることが分かった。

#### 【0045】

【発明の効果】本発明の金属電極から白金族金属を回収する方法は叙上の如く構成してなることから下記の作用効果を奏する。

①. 本発明では電極基材から白金族金属酸化物を含む被覆層を剥離し、この被覆層を還元性雰囲気中で加熱して白金族金属成分を金属に還元した後これを塩素化し、塩酸水溶液とした状態で未溶解部分を濾過除去し、その後更に電気透析法により存在する陽イオンを分離除去するようにしたこと、使用済の不溶性金属電極から白金族金属を塩化物として回収することができる。

【0046】②. 又、本発明では水溶性金属電極に物理的及び/又は化学的な処理を施すことで電極基材から白金族金属酸化物を含む被覆層を剥離するようにしてなることから、被覆層を電極基材から簡単に剥離、分離することができる。

【0047】③. 又、本発明では水素ガス雰囲気中500~1000℃の加熱範囲で電極基材から剥離した白金族金属酸化物を含む被覆層を加熱することにより白金族金属成分のみを選択的に且つ優先的に金属に還元するようにしてなる。即ち、還元し易い白金族金属性は還元されて金属になり、還元され難い電極基材、例えばチタン、タンタル等の非金属酸化物は還元されずに酸化物で存在することとなることから、これを塩酸中に溶解することで、白金族金属成分は塩化物として液中に残るので、白金族金属を塩化物として簡単に回収することができる。

【0048】④. 又、本発明では前述のように被覆層から白金族金属を塩酸中に溶解した形で回収することができることから、溶解した後は全て液層処理による回収となり、その取扱い回収が簡便となる。

11

【0049】⑤. 又、本発明では被覆物スラッジに存在している金属酸化物は酸化物のままであることから、溶出することにより簡単且つ容易に分離除去することができる。よって、塩化物として回収する白金族金属への混入は無い。

【0050】⑥. 又、本発明では塩化ナトリウム等のハロゲン化アルカリと混合して500～700℃で加熱しながら塩素ガスを通すことによって塩素化し、それを塩酸水溶液に溶解する。即ち、白金族金属を溶解することができるので、例えばイリジウムとルテニウムを含む混合塩化

12

物として回収することができる。それにより、例えばチタンやタンタル酸化物やその他の不純物全てを残らず完全に分離除去することができることから、不純物の少ない高純度の白金族金属の回収が可能になる。

【0051】⑦. 又、本発明では白金族金属塩化物の塩酸水溶液を必要に応じて減圧蒸留することによって塩酸濃度又は白金族金属濃度を調節する等として、白金族金属塩化物又は塩化物の固形物として回収することができる。

10

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード (参考)

C 2 2 B 7/00

C 2 2 B 3/00

M

11/00

11/04

F ターム (参考) 4K001 AA41 CA01 CA02 DA08 DA10  
DA14 DB04 DB21 DB22  
4K058 AA22 BA19 BA37 BB03 CA05  
DD13 DD18 DD22